

УДК 661.898+543.48

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С АСПАРАГИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А.Н.Козачкова, И.П.Куценко, Н.В.Царик, В.И.Пехньо

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины
03142, г. Киев, пр-т Академика Палладина, 32/34. E-mail: complex@ionc.kiev.ua

Ключевые слова: комплексы палладия(II); аспарагин; константы образования комплексов; внутренняя координационная сфера комплексов

Методами электронной спектроскопии и pH-потенциометрии исследовано взаимодействие Pd(II) с аспарагином (Asn, HL) в водных растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0,15 моль/л KCl) в зависимости от соотношения Pd(II): Asn и pH. Установлено образование эквимолярных и бислигандных комплексов, в которых молекула Asn координирована к центральному иону металла бидентатно либо атомами азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы, либо атомами азота аминогруппы и депротонированной амидной группы. При бидентатной координации Asn в комплексах с соотношением металл : лиганд = 1 : 1 координационная сфера Pd(II) дополнена двумя хлорид-ионами. Состав внутренней координационной сферы комплексов Pd(II) охарактеризован на основании положения максимума полосы поглощения в электронных спектрах растворов. По программе PSEQUAD с учетом концентрации хлорид-ионов рассчитаны константы образования аспарагинатных комплексов Pd(II): $\lg\beta$ [PdLCl₂]⁻ = 19,36 (2); $\lg\beta$ [PdLH₁Cl₂]²⁻ = 13,63 (1); $\lg\beta$ [PdL₂]⁻ = 25,99 (2); $\lg\beta$ [PdL₂H₁]⁻ = 19,97 (4); $\lg\beta$ [PdL₂H₂]²⁻ = 12,78 (4). На основании построенных диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов показано, что при физиологических значениях pH и концентрации хлорид-ионов доминирующими в растворах являются комплексы [PdLH₁Cl₂]²⁻ при соотношении металл : лиганд = 1 : 1 и [PdL₂H₁]⁻, [PdL₂H₂]²⁻ при соотношении металл : лиганд = 1 : 2.

INTERACTION BETWEEN PALLADIUM(II) IONS AND ASPARAGINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

О.М.Козачкова, І.П.Куценко, Н.В.Царик, В.І.Пехньо

Key words: complexes of Pd(II); asparagine; constants of complex formation; inner coordination sphere of complexes

The interaction between Pd(II) and asparagines (Asn) in aqueous solutions with the physiological concentration of chloride ions (0.15 mol/L KCl) has been studied by electron spectroscopy and pH potentiometry depending on the ratio of Pd(II):Asn and pH. The formation of equimolar and bisligand complexes has been found where the Asn molecule is coordinated to the central metal ion in a bidentate fashion either by the amine group nitrogen atom and the carboxyl group oxygen atom or by the nitrogen atoms of the amine group and the deprotonated amide group. In the case of bidentate coordination of Asn in complexes with the ratio of metal : ligand = 1 : 1, the Pd(II) coordination sphere is complemented by two chloride ions. The composition of the first coordination sphere of Pd(II) complexes has been characterized on the basis of the position of the absorption band maximum in the electronic spectra of solutions. By the PSEQUAD programme the formation constants of Pd(II) asparaginate complexes: $\lg\beta$ [PdLCl₂]⁻ = 19.36 (2); $\lg\beta$ [PdLH₁Cl₂]²⁻ = 13.63 (1); $\lg\beta$ [PdL₂]⁻ = 25.99 (2); $\lg\beta$ [PdL₂H₁]⁻ = 19.97 (4); $\lg\beta$ [PdL₂H₂]²⁻ = 12.78 (4) have been calculated taking into account the concentration of chloride ions. Based on the equilibrium concentration distribution diagrams constructed for the complexes it has been shown that at the physiological values of pH and the chloride ion concentration the complexes [PdLH₁Cl₂]²⁻ in the ratio of metal : ligand = 1 : 1 and [PdL₂H₁]⁻, [PdL₂H₂]²⁻ in the ratio of metal : ligand = 1 : 2 predominate in solutions.

ВЗАЄМОДІЯ ІОНІВ ПАЛАДІЮ(II) З АСПАРАГІНОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

О.М.Козачкова, І.П.Куценко, Н.В.Царик, В.І.Пехньо

Ключові слова: комплекси палладію(II); аспарагін; константи утворення комплексів; внутрішня координаційна сфера комплексів

Методами електронної спектроскопії та pH-потенціометрії досліджено взаємодію Pd(II) з аспарагіном (Asn, HL) у водних розчинах з фізіологічною концентрацією хлорид-іонів (0,15 моль/л KCl) в залежності від співвідношення Pd(II):Asn та pH. Встановлено утворення еквімолярних та біслігандних комплексів, в яких молекула Asn може бути координована до центрального іону металу бідентатно або атомами азоту аміногрупи та кисню карбоксильної групи, або атомами азоту аміногрупи та депротонованої амідної групи. При бідентатній координації Asn в комплексах зі співвідношенням металл : ліганд = 1 : 1 координаційна сфера Pd(II) доповнена двома хлорид-іонами. Склад внутрішньої координаційної сфери комплексів Pd(II) охарактеризований на основі положення максимуму смуги поглинання в електронних спектрах розчинів. За програмою PSEQUAD із врахуванням концентрації хлорид-іонів розраховано константи утворення аспарагінатних комплексів Pd(II): $\lg\beta$ [PdLCl₂]⁻ = 19,36 (2); $\lg\beta$ [PdLH₁Cl₂]²⁻ = 13,63 (1); $\lg\beta$ [PdL₂]⁻ = 25,99 (2); $\lg\beta$ [PdL₂H₁]⁻ = 19,97 (4); $\lg\beta$ [PdL₂H₂]²⁻ = 12,78 (4). На підставі побудованих діаграм розподілу рівноважних концентрацій комплексів показано, що за фізіологічних значень pH та концентрації хлорид-іонів домінуючими в розчинах є комплекси [PdLH₁Cl₂]²⁻ при співвідношенні метал : ліганд = 1 : 1 та [PdL₂H₁]⁻, [PdL₂H₂]²⁻ при співвідношенні метал : ліганд = 1 : 2.

Широкий интерес к комплексным соединениям металлов платиновой группы с биологически активными лигандами вызван необходимостью создания новых более эффективных и менее токсичных противоопухолевых препаратов, чем применяемые в онкологической практике соединения платины: цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин [1-3]. Выявленная для соединений Pd(II) значительно меньшая токсичность по сравнению с комплексами Pt(II) указывает на перспективность их применения в медицине [4-6]. Изучение комплексов Pd(II), плоско-квадратный координационный узел которых образован различными донорными атомами функциональных групп биологических молекул, позволит расширить представления о биокоординационной химии металлов платиновой группы.

Внимание к аминокислотам в качестве лигандов обусловлено как их биологической ролью, так и разнообразием типов соединений с этими полифункциональными лигандами. Наличие в составе ряда аминокислот кроме амино- и карбоксильной групп дополнительных функциональных групп обуславливает возможность образования комплексов с различным способом координации лиганда к иону металла. Одной из таких аминокислот является аспарагин (Asn), содержащий боковую амидную группу, которая может координироваться к Pd(II) при депротонировании амидного атома азота.

В литературе приведены данные о синтезе комплекса Pd(II) с Asn, в котором две молекулы лиганда координированы к центральному иону металла бидентатно донорными атомами азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы [7]. В работах, посвященных исследованию комплек-

сообразования Pd(II) с Asn в растворах, выявлено образование комплексов при координации лиганда атомами азота аминогруппы и депротонированной амидной группы [8-10]. Из анализа литературных данных по исследованию устойчивости аспарагинатных комплексов Pd(II) (таблица) следует, что для расчета констант образования комплексов применяли, в основном, данные рН-потенциометрического титрования, обработка которых предполагала априорный выбор состава образующихся комплексов. Более информативным для определения состава и строения комплексов Pd(II) является метод электронной спектроскопии [11, 12].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование комплексообразования Pd(II) с Asn методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0,15 моль/л KCl), включающее определение состава внутренней координационной сферы комплексов и расчет констант образования комплексов с одновременной обработкой данных двух методов.

Сложность изучения комплексообразования Pd(II) связана с медленным гидролизом $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ в растворах при $pH > 1$ с образованием малорастворимых гидроксокомплексов [13]. При использовании в качестве исходных соединений $PdCl_2$ или K_2PdCl_4 в растворе образуются хлороаквакомплексы состава $[PdCl_{4-n}(H_2O)_n]^{(n-2)-}$, где $n = 0-3$ [14]. Соотношение равновесных концентраций различных по составу хлороаквакомплексов в растворе зависит от концентрации хлорид-ионов, а образующиеся комплексы Pd(II) могут содержать в координационной сфере помимо донорных атомов лиганда молекулы воды или хлорид-ионы.

Таблица

Константы образования комплексов Pd(II) с Asn

Исходное соединение Pd(II)	Метод*	Среда, моль/л	T, (°C)	Состав комплекса	lgβ	Источник
Na_2PdCl_4	а	~0,02	27	ML_2	15,12	[8]
$Pd(ClO_4)_2$	а, б	3,0 $NaClO_4$	25	MLH MLH_{-1} $MLHCl$ $MLH_{-1}Cl$	12,11 9,1 18,29 17,0	[9]
$PdCl_2$	а	0,1 $NaClO_4$	25	ML ML_2	9,15 17,65	[10]
K_2PdCl_4	а, с	0,15 KCl	20	HL $[H_2L]^+$ $[PdLCl_2]^-$ $[PdLH_{-1}Cl_2]^{2-}$ $[PdL_2]^-$ $[PdL_2H_{-1}]^-$ $[PdL_2H_2]^{2-}$	8,89 (3)** 11,30 (3) 19,36 (2) 13,63 (1) 25,99 (2) 19,97 (4) 12,78 (4)	Наши данные

Методы: а – рН-потенциометрия, б – Cl^- – селективный электрод, с – спектрофотометрия.

** – в скобках приведены стандартные отклонения последней значущей цифры величины lgβ.

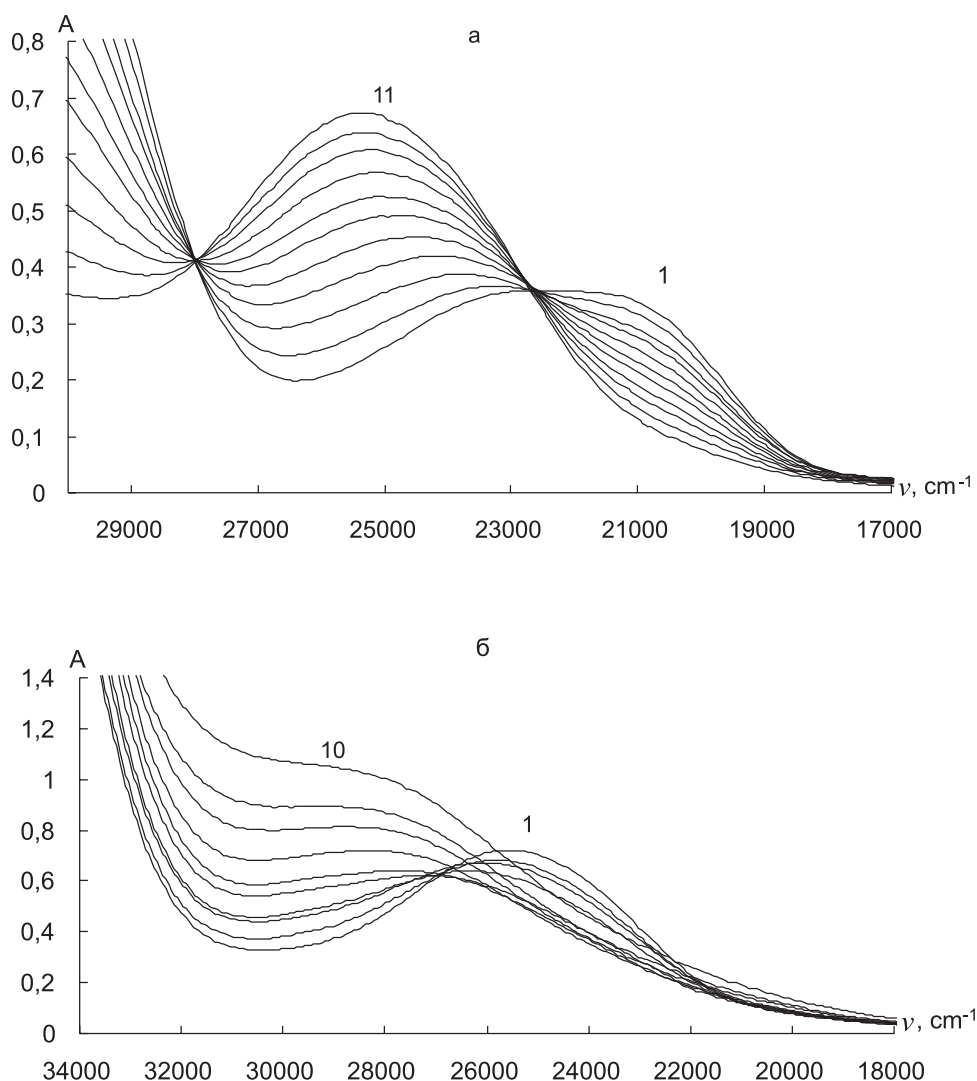


Рис. 1. ЭСП-системы K_2PdCl_4 -Asn в 0,15 моль/л KCl: **а)** ($C_{Pd(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Asn} = 4 \cdot 10^{-4} - 2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л); pH: 1 – 3,58; 2 – 3,37; 3 – 3,22; 4 – 3,13; 5 – 3,05; 6 – 2,98; 7 – 2,93; 8 – 2,89; 9 – 2,84; 10 – 2,81; 11 – 2,77; **б)** ($C_{Pd(II)} = C_{Asn} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л); pH: 1 – 4,82; 2 – 5,31; 3 – 5,52; 4 – 5,67; 5 – 5,96; 6 – 6,09; 7 – 6,31; 8 – 6,44; 9 – 6,55; 10 – 6,61.

Поэтому расчет констант образования комплексов Pd(II) необходимо проводить с учетом констант образования хлороаквакомплексов, концентрации хлорид-ионов в растворе и наличия хлорид-ионов в составе образующихся комплексов. Ранее с включением в стартовую модель хлороаквакомплексов Pd(II) были рассчитаны константы образования комплексов Pd(II) с глицином, L-аланином и L-гистидином [15].

В данной работе проведен расчет констант образования комплексов Pd(II) с Asn по формуле (1):

$$\beta = [M_x L_y H_z Cl_q] / [M]^x [L]^y [H]^z [Cl]^q \quad (1)$$

В расчетах использовали константы образования хлороаквакомплексов палладия(II): $\lg \beta PdCl^+ = 4,47$; $\lg \beta PdCl_2 = 7,76$; $\lg \beta PdCl_3^- = 10,17$; и $\lg \beta PdCl_4^{2-} = 11,54$ ($I = 1$ моль/л $HClO_4 + NaClO_4$, $T = 25^\circ C$) [14].

Определение состава внутренней координационной сферы комплексов Pd(II) с Asn проводили по сопоставлению положения максимума

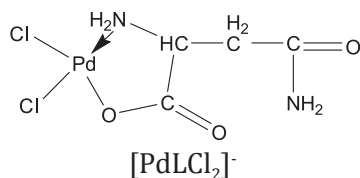
d-d полосы в электронных спектрах поглощения (ЭСП) ($\nu_{\text{эксп.}}$) со значением ($\nu_{\text{расч.}}$), рассчитанным по формуле (2):

$$\nu_{\text{расч.}} = \sum n_i \nu_i \quad (2),$$

где n_i – количество донорных атомов каждого типа, ν_i – величина инкремента для донорных атомов каждого типа: $\nu(Cl) = 5170 \text{ см}^{-1}$, $\nu(N_{\text{амин.}}) = 8460 \text{ см}^{-1}$, $\nu(O_{\text{карбок.}}) = 6770 \text{ см}^{-1}$, $\nu(N_{\text{амид.}}) = 9090 \text{ см}^{-1}$ [12].

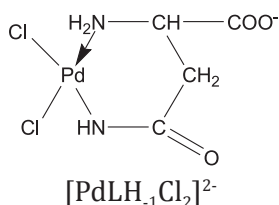
В ЭСП серии растворов K_2PdCl_4 ($C = 0,0025$ моль/л) в 0,15 моль/л KCl при увеличении концентрации Asn ($0,0004 - 0,0026$ моль/л) наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения с $\nu_{\text{эксп.}} = 21400 \text{ см}^{-1}$, соответствующей исходным хлороаквакомплексам, к 25300 см^{-1} , что может свидетельствовать об образовании комплекса с составом хромофора $[Pd N_{\text{амин.}} O_{\text{карбок.}} 2Cl]$, для которого $\nu_{\text{расч.}} = 25600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1а). Таким образом, состав внутренней координационной сферы образовавшегося комплекса может быть сформирован атомами азота амина-

группы и кислорода карбоксильной группы Asn и двумя хлорид-ионами. При расчете константы образования комплекса состава $[\text{PdLCl}_2]^-$ использовали значения величин оптических плотностей на 22 частотах на участках $26000\text{--}24500\text{ см}^{-1}$ и $21300\text{--}20500\text{ см}^{-1}$ и значения pH серии растворов (таблица).

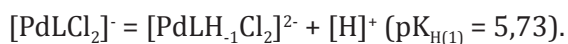


При увеличении pH растворов с соотношением $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{:Asn} = 1\text{:}1$ от 4,82 до 6,60 наблюдалось дальнейшее смещение максимума полосы поглощения от 25300 см^{-1} до 28200 см^{-1} (рис. 16). Такие изменения в ЭСП могут свидетельствовать об образовании комплекса с составом хромофора $[\text{Pd N}_{\text{амин.}} \text{N}_{\text{амид.}} 2\text{Cl}]$ со значением $\nu_{\text{рассч.}} = 27900\text{ см}^{-1}$ при координации молекулы Asn атомами азота аминогруппы и депротонированной амидной группы.

По значениям оптических плотностей на 21 частоте в области $30400\text{--}24600\text{ см}^{-1}$ и pH серии растворов рассчитана величина константы образования комплекса состава $[\text{PdLH}_{-1}\text{Cl}_2]^{2-}$ (таблица).

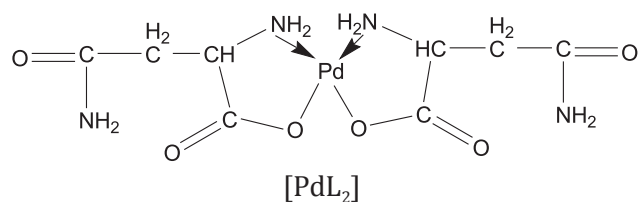


На основании значений констант образования комплексов эквимольного состава рассчитана константа равновесия реакции депротонирования амидной группы лиганда:



В ЭСП растворов системы $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{:Asn} = 1\text{:}2$ при увеличении pH от 2,89 до 7,46 можно выделить три области pH, для которых наблюдалось последовательное смещение максимума полосы поглощения, свидетельствующее об образовании трех комплексов с различным составом хромофора (рис. 2). В области pH 3,28–5,27 смещение максимума полосы поглощения от 25300 см^{-1} к 31000 см^{-1} может быть обусловлено образованием бислигандного комплекса с составом хромофора $[\text{Pd } 2\text{N}_{\text{амин.}} 2\text{O}_{\text{карбокс.}}]$ со значением $\nu_{\text{рассч.}} = 30500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2а). Комплекс с таким составом хромофора образуется при бидентатной координации к Pd(II) двух молекул Asn атомами азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы. По величинам

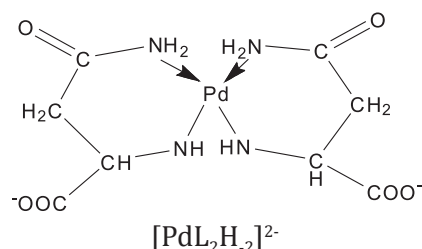
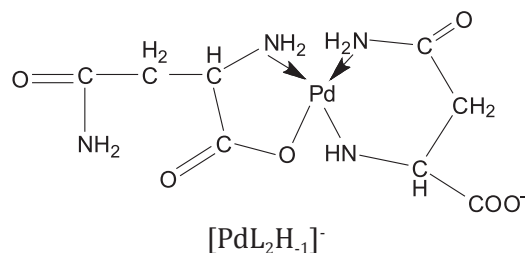
оптических плотностей серии растворов на 20 частотах в интервалах $32400\text{--}30200\text{ см}^{-1}$ и $26600\text{--}24600\text{ см}^{-1}$ и значениям pH рассчитана константа образования комплекса состава $[\text{PdL}_2]$ (таблица).



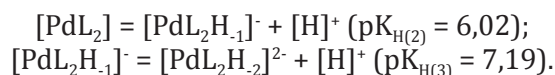
В дальнейшем строение комплексов приводится без учета возможности образования транс-изомеров.

Дальнейшее смещение максимума полосы поглощения к 32600 см^{-1} при повышении pH от 5,58 до 6,48 и к 34000 см^{-1} при повышении pH от 6,99 до 8,21 может свидетельствовать о последовательной координации депротонированных амидных групп двух молекул лиганда (рис. 2б и 2в). Такое предположение сделано на основании сопоставления $\nu_{\text{эксп.}}$ с $\nu_{\text{рассч.}}$ равным 32800 см^{-1} для хромофора $[\text{Pd } 2\text{N}_{\text{амин.}} \text{O}_{\text{карбокс.}} \text{N}_{\text{амид.}}]$ и 35100 см^{-1} для хромофора $[\text{Pd } 2\text{N}_{\text{амин.}} 2\text{N}_{\text{амид.}}]$. Отличие значения $\nu_{\text{рассч.}}$ от $\nu_{\text{эксп.}}$ для хромофора $[\text{Pd } 2\text{N}_{\text{амин.}} 2\text{N}_{\text{амид.}}]$ может быть связано как со сложностью точного определения положения максимума очень широкой полосы поглощения, так и, возможно, недостаточно точным значением $\nu(\text{N}_{\text{амид.}})$.

При расчете константы образования комплекса $[\text{PdL}_2\text{H}_{-1}]^-$ использовали оптические плотности на 15 частотах в интервале $33200\text{--}30900\text{ см}^{-1}$ и на 21 частоте в интервале $36000\text{--}31600$ для комплекса $[\text{PdL}_2\text{H}_{-2}]^{2-}$ (таблица).



Рассчитаны константы равновесия реакций последовательного депротонирования амидных групп двух координированных молекул Asn:



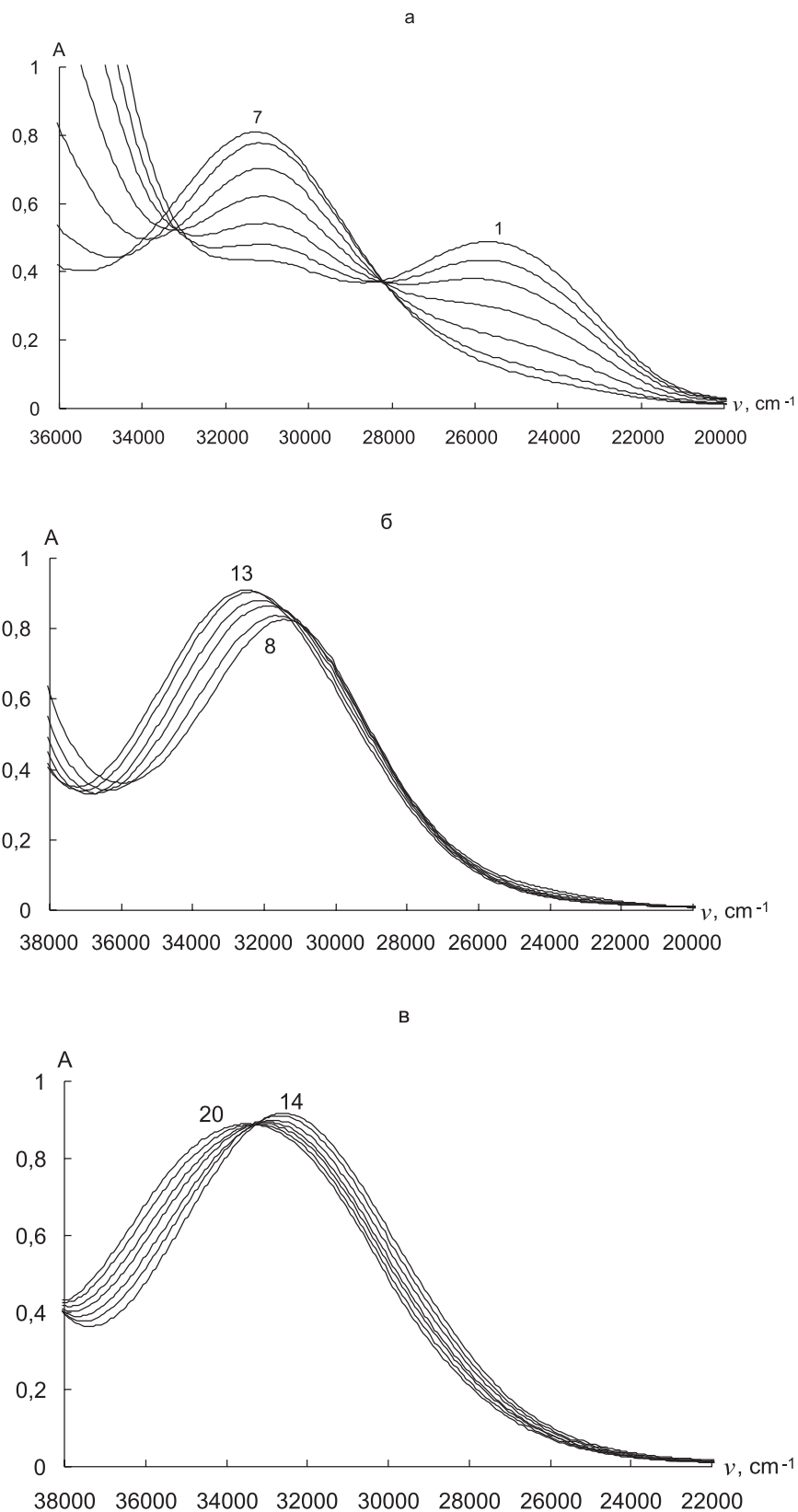


Рис. 2. ЭСП-системы $K_2PdCl_4:Asn = 1:2$ в 0,15 моль/л КСІ ($C_{Pd(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $C_{Asn} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН: **а**) 1 – 3,28; 2 – 3,44; 3 – 3,66; 4 – 3,99; 5 – 4,40; 6 – 4,91; 7 – 5,27; **б**) 8 – 5,58; 9 – 5,82; 10 – 6,12; 11 – 6,31; 12 – 6,59; 13 – 6,84; **в**) 14 – 6,99; 15 – 7,17; 16 – 7,37; 17 – 7,56; 18 – 7,71; 19 – 7,95; 20 – 8,21.

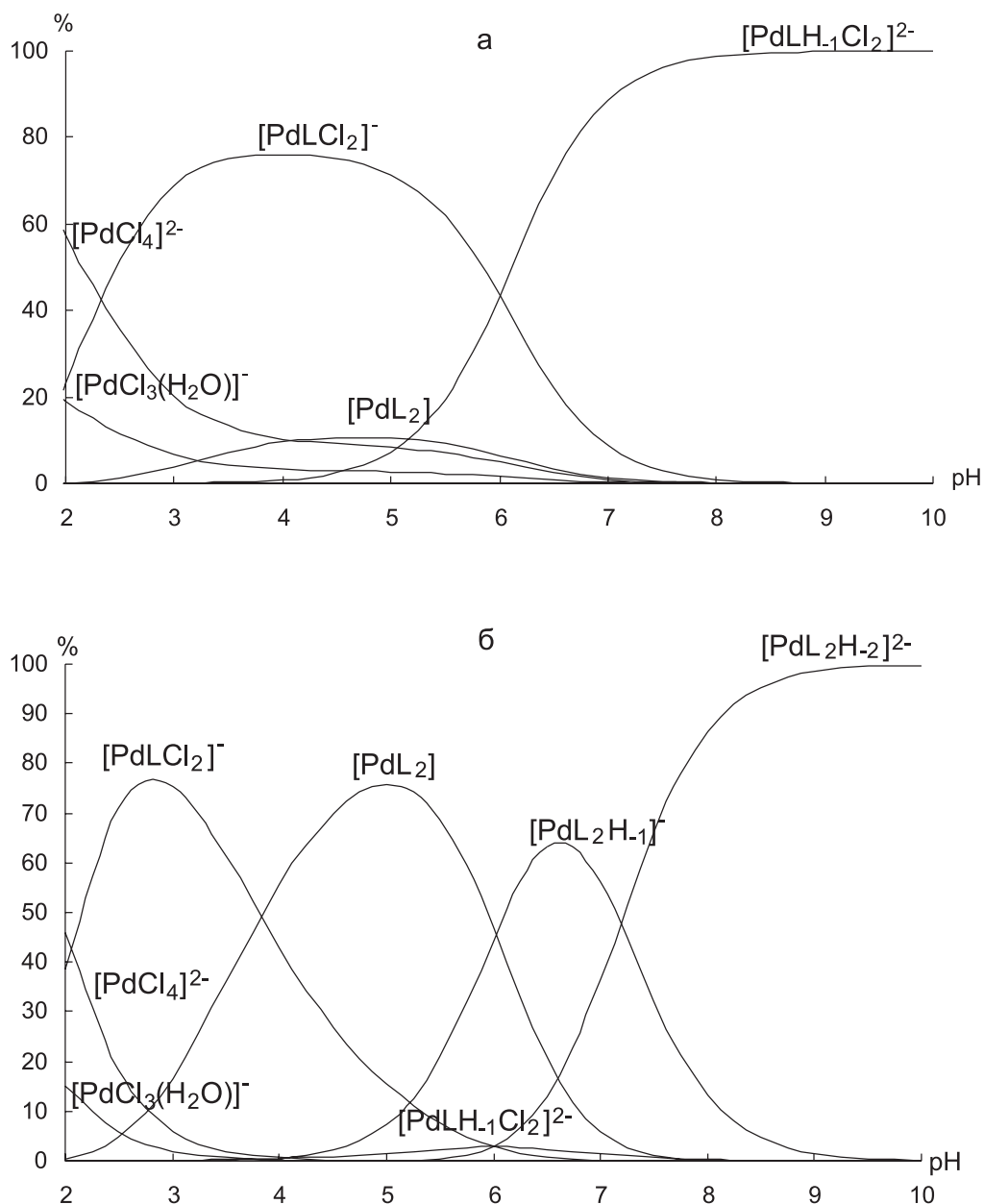


Рис. 3. Диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов Pd(II) с Asn в 0,15 моль/л KCl:

а) $K_2PdCl_4 : Asn = 1:1$ ($C_{Pd(II)} = C_{Asn} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л); **б)** $K_2PdCl_4 : Asn = 1:2$ ($C_{Pd(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Asn} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Из диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов следует, что при физиологических значениях pH ($\sim 7,4$) и концентрации хлорид-ионов (0,15 моль/л) доминирующими комплексами являются $[PdLH_{-1}Cl_2]^{2-}$ в системе $K_2PdCl_4 : Asn = 1:1$ и $[PdL_2H_{-1}]^-$, $[PdL_2H_{-2}]^{2-}$ в системе $K_2PdCl_4 : Asn = 1:2$ (рис. 3).

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали K_2PdCl_4 , полученный по методике [10], и L-аспарагин (Asn, HL) марки «ч. д. а».

pH-Потенциометрическое титрование Asn проводили 0,1 моль/л раствором KOH, свободным от карбонатов, при $20 \pm 0,1^\circ C$. Концентрация Asn в исходном растворе составляла 0,005 моль/л, начальный объем титруемого раствора – 25 мл.

Изучение комплексообразования в системе $K_2PdCl_4 - Asn$ проводили методами pH-потенциометрии и спектрофотометрии для серии растворов с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 (0,0025 моль/л) и переменной концентрацией лиганда (0,0004–0,0026 моль/л). Исследовали также серии растворов, содержащих K_2PdCl_4 и Asn в соотношении 1:1 и 1:2 в зависимости от количества добавленного KOH. Все исследуемые растворы имели постоянную ионную силу ($I = 0,15$ моль/л KCl), что соответствовало физиологической концентрации хлорид-ионов. Измерения pH и запись электронных спектров поглощения (ЭСП) серии растворов, содержащих K_2PdCl_4 и Asn, проводили через 24 часа после приготовления.

pH Растворов измеряли на pH-метре 827 pH lab фирмы «Metrohm» при $20 \pm 1^\circ C$. Калибровку pH-мет-

ра проводили с использованием стандартных буферных растворов с рН 1,68; 4,01; 6,86 и 9,18 с учетом зависимости их рН от температуры. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете ($l=1$ см). Константы образования протонированных форм Asn, константы образования комплексов Pd(II) с Asn и их равновесные концентрации рассчитывали по программе PSEQUAD [16] с использованием данных спектрофотометрии и рН-потенциометрии.

Выводы

1. В результате проведенного методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии исследования комплексообразования K_2PdCl_4 с Asn в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0,15 моль/л KCl) установлено образование

комплексов эквимольного и бислигандного составов. Показано, что координация молекул Asn к центральному иону металла в комплексах может осуществляться как атомами азота аминокислотной группы и кислорода карбоксильной группы, так и атомами азота аминогруппы и депротонированной амидной группы.

2. Рассчитаны константы образования комплексов Pd(II) с Asn с учетом концентрации хлорид-ионов в растворе и наличия хлорид-ионов в составе образующихся комплексов.

3. На основании построенных диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов установлен состав доминирующих комплексов Pd(II) с Asn, образующихся в растворах при близких к физиологическим значениям рН и концентрации хлорид-ионов.

Литература

1. Abu-Surrah A. S., Kettunen M. *Curr. Med. Chem.*, 2006, Vol. 13, No.11, pp.1337-1357.
2. Ho Y. P., Au-Yeung S. C. F., To K. K. W. *Med. Res. Rev.*, 2003, Vol. 23, No.5, pp.633-655.
3. Wheate N. J., Walker S., Craig G. E., Oun R. *Dalton Trans.*, 2010, Vol. 39, No.35, pp.8113-8127.
4. Kontek R., Matlawska-Wasowska K., Kalinowska-Lis U., Kontek B., Ochocki J. *Acta Pol. Pharm.*, 2011, Vol. 68, No.1, pp.127-136.
5. Abu-Surrah A. S., Al-Sa'doni H. H., Abdalla M. Y. *Cancer Therapy*, 2008, Vol. 6, pp.1-10.
6. Gorbacheva P. B., Tikhomirov A. G., Dederer L. Yu., Ivanova N. A., Erofeeva O. S., Ochertyanova L. I., Efimenko I. A. *Pharm. Chem. J.*, 2008, Vol. 42, No.2, pp.3-5.
7. Chornen'ka N. V., Pekhn'o V. I., Volkov S. V. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2010, No.5, pp.156-160.
8. Farooq O., Ahmad N., Malik A. V. J. *Electroanal. Chem.*, 1973, Vol. 48, pp.475-479.
9. Graham R. D., Williams D. R. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, No.11, pp.1123-1125.
10. Tewari R. C., Srivastava M. N. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1974, Vol. 83, No.3-4, pp.259-263.
11. Lever E. *Electronic Spectroscopy of Inorganic Compounds*. – Moscow: Mir, 1978, p.445.
12. Yatsimirskii K. B., Kozachkova A. N. *Proceedings of the Ukrainian Academy of Sciences, Section B*, 1989, No.11, pp.57-61.
13. Zolotov Y. A., Varshal G. M., Ivanov V. M. *Analytical chemistry of platinum group metals*, Moscow: Editorial URSS, 2003, p.529.
14. Elding L. I. *Inorg. Chim. Acta*, 1972, Vol. 6, No.4, pp.647-651.
15. Yatsimirskii K. B., Mosin V. V., Kozachkova A. N. *Russian J. of Coord. Chem.*, 1993, Vol. 19, No.10, pp.793-796.
16. Zekany L., Nagypal I. *Computational methods for the determination of formation constants* Ed. D. J. Leggett, New York: Plenum Press, 1985, p.354.

Надійшла до редакції 20.05.2015 р.